Über

# das 6-Oxymethyl-Cumarin und seine Umwandlung in einen Alkohol des Cumarons.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

**Eduard Oetker**

aus Obernkirchen.

---

ROSTOCK.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1904.

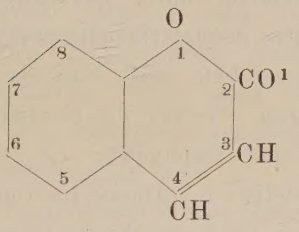
Referent: Herr Professor Dr. **R. Stoermer.**

*Meinem lieben Bruder August*

*in Dankbarkeit gewidmet*

# Einleitung.

Das Cumarin




oder 1,2-Benzpyron ist das innere Anhydrid oder $\delta$-Lacton der *o*-Oxyzimmtsäure.

Es wurde zuerst im Jahre 1865 von W. H. Perkin sen. synthetisch aus Natriumsalicylaldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

1875 gab W. H. Perkin dieser Reaktion eine andere Form, indem er auf Salicylaldehyd Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einwirken ließ, und diese Methode ist, wenn es sich um ergiebige Darstellungsweisen von substituierten Cumarinen handelt, bis heute noch fast die beste geblieben. Die Perkin'sche Reaktion, welche eine der fruchtbarsten kernsynthetischen Methoden ist, bewies sich in dieser Gestalt außerordentlich verallgemeinerungsfähig.

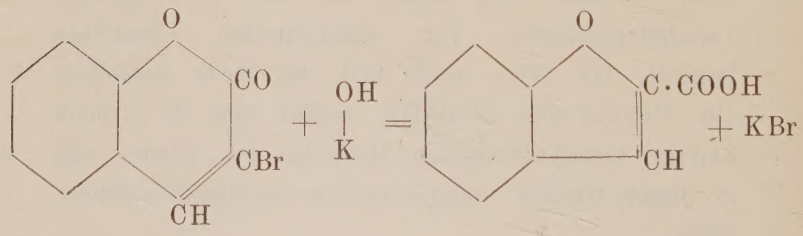
[1] Formelbezifferung nach M. M. Richter.

Der Verlauf der Reaktion wurde durch Versuche von Baeyer und O. R. Jackson, Conrad und Bischoff, Oglialoro, vor allem aber durch Fittig und seine Schüler Jayne und Slocum aufgeklärt (Ann. 216; 97, 116 (1883); 227, 48 (1885).

Nach dieser Reaktion wurden verschiedene homologe Cumarine oder Derivate derselben dargestellt, so die $\alpha$-Alkylcumarine unter Einwirkung von Propionsäure-, Buttersäure-, Jsovaleriansäureanhydrid und den Natriumsalzen derselben auf Salicylaldehyd. Ferner das Umbelliferon, 7-Oxy-1,2-Benzpyron aus $\beta$-Resorcylaldehyd, das Daphnetin, 7,8-Dioxy-1,2-Cumarin und das Äsculetin, 6,7-Dioxy-1,2-Cumarin aus Pyrogallolaldehyd bez. Oxyhydrochinonaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

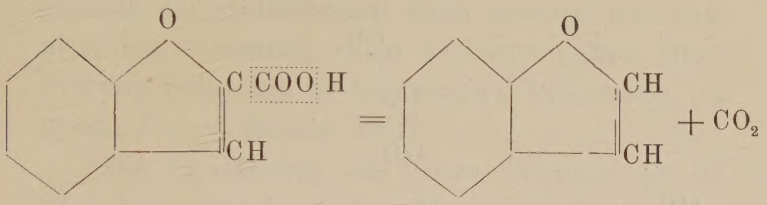
Wegen der leichten Umwandelbarkeit des Cumarins in Cumaron kommen manche bequem zugänglichen Cumarine für die Gewinnung der entsprechenden Cumarone auch jetzt noch allein in Betracht.

Das Cumarin addiert ziemlich leicht Brom[1], und dieses Bromid geht mit alkoholischem Kali, unter Abspaltung von Bromkalium, in die Cumarilsäure




[1] Ann. 216, 162 (1883).

über, aus welcher durch Glühen mit Kalk, unter Kohlensäureabspaltung, das Cumaron[1] erhalten wird.




Die Abspaltung geht glatt vor sich, und zu auf anderem Wege nicht gewinnbaren komplizierten substituierten Cumarilsäuren wird man so leicht gelangen können, da die bisherigen Cumaronsynthesen doch nur beschränkt verwendbar sind.

Schmidt[2] erhielt auf diese Weise, indem er von 6-Methylcumarin ausging, das 5-Methylcumaron. Will und Beck[3] stellten so das p-Methoxycumaron dar: sie gingen dabei vom Umbelliferonmethyläther aus, verwandelten diesen durch Einführung von Brom in den Monobromumbelliferonmethyläther und gewannen daraus durch alkoholische Kalilauge die p-Methoxycumarilsäure. Das Silbersalz dieser Säure, im Kohlensäurestrom destilliert, liefert das p-Methoxycumaron.

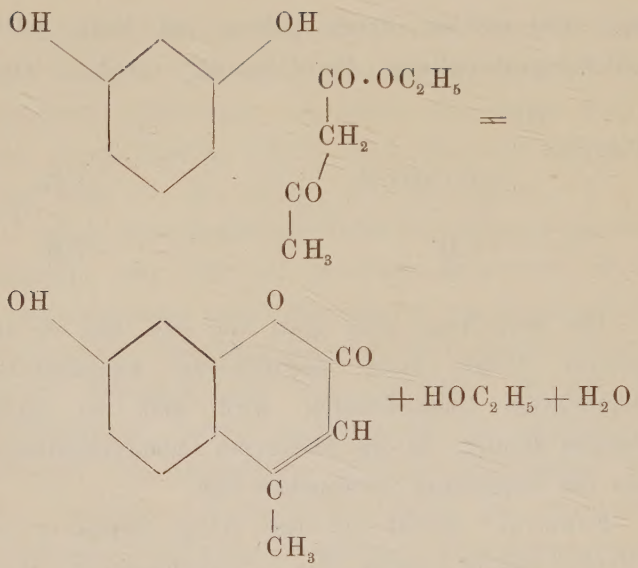
In einigen bestimmten Fällen liefert auch die v. Pechmann'sche Cumarinsynthese gute Ausbeuten an Cumarinen, nämlich wenn in m-Stellung zum Phenolhydroxyl kondensationsfördernde Gruppen sich befinden, z. B.

---

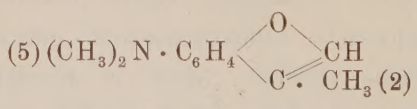
[1] Ann. 216, 168 (1883).

[2] Hugo Schmidt, Inaug.-Diss. Rostock 1898.

[3] Ber. XIX, 1777 (1886).



So gelang es ferner v. Pechmann[1], indem er m-Dimethylamidophenol und Acetessigester kondensierte, zum 7-Dimethylamido-4-methylcumarin zu kommen und, über das p-Dimethylamido-$\alpha$-brom-$\beta$-methylcumarin hinweg, die zugehörige Cumarilsäure zu erhalten, die schon beim Destillieren Kohlensäure abspaltet und das 5-Dimethylamido-2-methylcumaron liefert:



Simonis und Wenzel[2] erhielten aus Tribromcumarin das Dibromcumaron.

---

[1] Ber. XXXII, 3695 (1899).

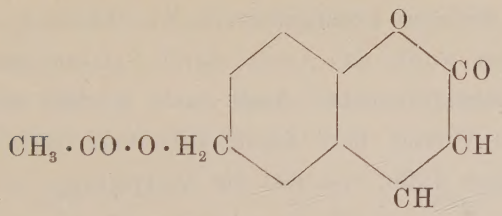
[2] Ber. XXXIII, 424 (1900).

Die durch Radikale, wie Methyl, Äthyl, Benzoyl u. s. w. substituierten Cumaronderivate wurden fast sämtlich auf synthetischem Wege erhalten und zwar nicht aus Cumarinen. Eine Zusammenstellung dieser Derivate findet sich in der Inaugural-Dissertation von Georg Calov, Rostock 1901.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer versuchte ich nun, ausgehend von dem durch die Untersuchungen von R. Stoermer und K. Behn leicht zugänglichen p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohol[1] durch Kondensation mittels Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ein 6-Oxymethyl-Cumarin, hieraus weiter die zugehörige Cumarilsäure und das entsprechende Cumaron darzustellen.

Die Kondensation verläuft ganz analog der Darstellung von Cumarin nach Perkin. Die intermediär sich bildende Acetoxymethyl-acetorthocumarsäure wurde nicht weiter isoliert.

Man erhält natürlich zunächst ein acetyliertes Oxymethyl-Cumarin




Wegen der Empfindlichkeit der Cumarine gegen Alkalien schien es untunlich, das Acetat einfach zu verseifen.

[1] Ber. XXXIV, 2457 (1901).

Der nächste Weg zum Carbinol war also über das Chlorid hinweg. Sättigte man zur Darstellung des Chlorides eine alkoholische Lösung des Acetats mit Salzsäuregas, so erhielt man jedesmal ein Produkt, welches bei der Analyse einen zu geringen Chlorgehalt ergab, wahrscheinlich lag hier ein Gemisch vor von 6-Chlormethyl-Cumarin und dem Äthyläther des 6-Oxymethyl-Cumarins, welche Reaktion durch folgende Gleichungen erklärt sein möge:

$$C_6H_3(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ O - CO \end{matrix} + HCl =$$

$$C_6H_3(CH_2 \cdot Cl)\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ O - CO \end{matrix} + CH_3 \cdot COOH;$$

$$C_6H_3(CH_2 \cdot Cl)\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ O - CO \end{matrix} + C_2H_5 \cdot OH =$$

$$C_6H_3(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ O - CO \end{matrix} + HCl.$$

In anderen Lösungsmitteln wie Eisessig, Benzol und Äther wurde das Acetat durch Salzsäuregas überhaupt nicht verändert. Auch durch Kochen mit angesäuertem Wasser fand keine Verseifung statt. Alles ein Zeichen dafür, wie fest die Acetylgruppe gebunden war.

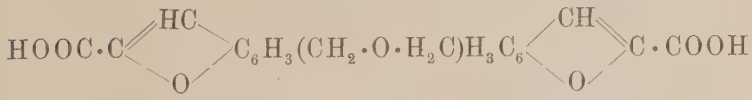
Schließlich gelang es aber doch, das Acetat durch bloßes Kochen mit konzentrierter, wässeriger Salzsäure in das Chlorid überzuführen, eine Reaktion, ausgezeichnet durch ihre Einfachheit.

Schon durch Kochen mit Wasser wird das Cl-Atom des Chlormethyl-Cumarins gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht, und man gelangt so leicht zu dem Oxymethyl-Cumarin.

Im Gegensatz zum Cumarin addiert das Oxymethyl-Cumarin bezw. dessen Acetat Brom nur sehr schwer. Als Verdünnungsmittel wurden Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff versucht, letzteres noch mit dem besten Erfolge.

Der Versuch, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das bromierte Acetoxymethyl-Cumarin direkt zur Oxymethyl-Cumarilsäure zu gelangen, schlug fehl. Es entstehen nämlich zuerst zwei andere Produkte und zwar 1. der alkoholische Äthyläther der 4-Oxymethyl-1-Cumarilsäure (oder 4-Äthoxymethyl-Cumarilsäure) und 2. wahrscheinlich das alkoholische Anhydrid der Oxymethyl-Cumarilsäure. Sättigt man nämlich eine alkoholische Lösung der erhaltenen beiden Körper mit Salzsäuregas, so erhält man den 4-Chlormethyl-1-Cumarilsäureäthylester[1], und dieser, mit wässeriger Kalilauge gekocht, liefert schließlich die 4-Oxymethyl-Cumarilsäure.

Die Bildung des alkoholischen Anhydrids der 4-Oxymethyl-Cumarilsäure



dürfte wohl auf die Einwirkung von einem Molekül

[1] Vgl. Auwers u. Huber, Ber. XXXV, 130 (1902).

Kalihydrat auf zwei Moleküle des Acetats unter Abspaltung von Essigsäure zurückzuführen sein:

$$-CH_2 \cdot O \cdot COCH_3 \quad K$$

$$-CH_2 \cdot O \quad COCH_3 + OH$$

Ähnliche Anhydride entstehen nämlich auch bei der Darstellung des Salicylaldehydalkohols[1].

Betreffs der anderen Reaktionen möge auf den experimentellen Teil verwiesen sein.

Um das Oxymethyl-Cumaron zu erhalten, wurde die Oxymethyl-Cumarilsäure bezw. ein Gemisch derselben mit Calciumoxyd erhitzt. Es fand aber nur eine Verkohlung der Säure statt. Dieselbe Beobachtung ist schon von anderen Forschern bei der Destillation von organischen Säuren mit Alkalien bezw. Erdalkalien gemacht worden. In solchen Fällen schlägt Koenigs und Koerner[2] vor, durch trockene Destillation des Silbersalzes die gewünschte Zersetzung zu bewerkstelligen. So konnten durch trockene Destillation der Silbersalze von $\alpha$-Oxycinchoninsäure, $\alpha$-Äthoxycinchoninsäure und $\alpha$-Oxychinolinsäure W. Koenigs und G. Koerner[3], W. Koenigs und R. Geigy[4] in glatter Weise unter Abspaltung von Kohlensäure, Carbostyril, Äthylcarbostyril und $\alpha$-Oxypyridin gewinnen.

[1] Ber. XXXIV, 2457 (1901).
[2] Ber. XVI, 2153, Anm. (1883).
[3] Ber. XVI, 2152 (1883).
[4] Ber. XVII, 590 (1884).

Dieselbe Methode ermöglichte es später v. Pechmann[1] und Cornelius, die von ihnen synthetisch dargestellte Dioxyphenylessigsäure

$$C_6H_3<\begin{matrix}(OH)_2\\CH_2-COOH\end{matrix}$$

in Orcin $C_6H_3<\begin{matrix}(OH)_2\\(CH_3)\end{matrix}$ überzuführen.

Durch Destillation von n-phenylosotriazolcarbonsaurem Silber erhielt v. Pechmann[2] das der Säure zu Grunde liegende n-Phenylosotriazol.

E. Buchner[3] hat bei Destillation der Silbersalze der Pyrazolintricarbonsäure und der Phenylpyrazolindicarbonsäure in guten Ausbeuten Pyrazol, resp. Phenylpyrazol erhalten.

Aber auch diese Methode führte nicht zum Ziel, weil sich das Silbersalz der Oxymethyl-Cumarilsäure beim Trocknen sofort zersetzte.

In einem ebensolchen Falle konnte v. Pechmann[4] durch Destillation des Quecksilberoxydulsalzes der Cumalinsäure reichliche Mengen des gesuchten Cumalins gewinnen.

So gelang es endlich, durch trockene Destillation des Quecksilberoxydulsalzes der Oxymethyl-Cumarilsäure ein Destillat zu erhalten, welches aber nicht allein

---

[1] Ber. XIX, 1451 (1886).

[2] Ann. 262, 290 (1891).

[3] E. Buchner, Habilitationsschrift S. 52 u. 75.

[4] Ann. 264, 304 (1891).

4-Oxymethyl-Cumaron, sondern sehr wahrscheinlich noch 4-Aldehydo-Cumaron und 4-Methyl-Cumaron enthielt.

Unterwirft man nämlich dieses Destillat der fraktionierten Destillation, so erhält man zwei Fraktionen, welche mit Nr. I und II bezeichnet sein mögen (siehe experimentellen Teil pag. 45).

Es war nun nicht möglich, aus der Analyse des Destillates Nr. I irgend welchen Schluß auf seine Zusammensetzung zu ziehen, es schien also ein Gemisch vorzuliegen. Mit dem Destillate wurden verschiedene Reaktionen vorgenommen, unter anderem reduzierte es auch eine mit Natronlauge versetzte ammoniakalische Silbernitratlösung. Die alkoholische Lösung des Öles wurde deswegen mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid in einer konzentrierten Natriumacetatlösung eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit fielen feine weiße Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 232° zeigten. Es mußte sich also ein Semicarbazon eines Aldehydes gebildet haben, wofür ja auch schon der hohe Schmelzpunkt sprach. Aus der von dem Semicarbazon abfiltrierten alkoholischen Lösung fiel nach Zusatz von Wasser ein Öl aus, welches mit dem Semicarbazid nicht in Reaktion getreten war, mithin keine Aldehydgruppe besaß; die schlechte Ausbeute an Semicarbazon war dadurch erklärt. Zunächst lag der Gedanke nahe, daß bei der Destillation die Carboxylgruppe zum Aldehyd und die Carbinolgruppe zum Methyl reduziert worden sei infolge der reduzierenden Wirkung des Quecksilberoxydulsalzes. Es

würde in diesem Falle ein 1-Aldehydo-4-Methyl-Cumaron vorgelegen haben. Um diese Reaktion durch analoge Fälle zu beweisen, wurden einige Quecksilberoxydulsalze organischer Säuren im Vakuum destilliert, um daraus die entsprechenden Aldehyde zu erhalten; die Resultate waren aber negative. So gab das Quecksilberoxydulsalz der Benzoesäure Benzol und Benzoesäure, das Quecksilberoxydulsalz der Zimmtsäure Styrol, das Quecksilberoxydulsalz der Cumarilsäure Cumaron.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß eine Reduktion, wie oben angenommen, wohl nicht erfolgt sein konnte.

Es konnte jetzt nur noch eine Umwandlung der Carbinolgruppe in eine Aldehydgruppe in Betracht kommen. Unterstützt wurde diese Annahme durch Versuche von Paul Sabatier und J. B. Senderens[1], welche durch Einwirkung fein verteilter Metalle wie Cu, Ni, Co bei hohen Temperaturen auf Alkohole Aldehyde dargestellt haben. Sie führen die Zersetzung des Alkohols in Aldehyd und Wasserstoff auf die intermediäre Bildung eines unbeständigen Metallhydrids zurück.

So haben sie bewiesen, daß bei 300° Kupfer den Benzylalkohol in Benzaldehyd und Wasserstoff spaltet; bei 380° treten aber folgende Nebenreaktionen auf:

$$C_6H_5CH_2 \cdot OH = C_6H_6 + CO + H_2;$$

$$2\,C_6H_5CH_2 \cdot OH = C_6H_5 \cdot CH_3 + C_6H_6 + CO_2 + H_2.$$

[1] Ch. C. 955, 1118, 1212 (1903).

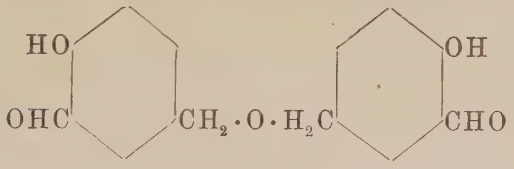
Analog dieser Reaktion dürfte sich auch wohl der Vorgang bei der Destillation des Quecksilberoxydulsalzes der Oxymethyl-Cumarilsäure abgespielt haben. Das fein verteilte Quecksilber hat einen Teil der Oxymethyl-Cumarilsäure teils in 4-Aldehydo-Cumaron, teils in 4-Methyl-Cumaron gespalten.

Das 4-Aldehydo-Cumaron hat mit dem Semicarbazid das Semicarbazon vom Schmelzpunkt 232° gebildet, während das 4-Methyl-Cumaron aus der von dem Semicarbazon abfiltrierten alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser als Öl wieder ausfiel.

Beide Verbindungen noch zu analysieren, war infolge der geringen Substanzmenge leider nicht möglich.

# Experimenteller Teil.

## Äther des p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohols.




Von K. Behn[1] wurde der p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohol in einer Ausbeute von nur ca. 25 % der Theorie erhalten. Da dieser Alkohol für meine Arbeit das Ausgangsprodukt bildete, so war es zunächst für mich von Wichtigkeit, Versuche darüber anzustellen, ob nicht eine bessere Ausbeute dieses Körpers zu erzielen sei.

Kocht man nach den Angaben von K. Behn 10 g Salicylaldehyd, 15 g käufliche Formaldehydlösung und 50 g konzentrierte Salzsäure in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr 10 bis 15 Minuten lang unter Umschütteln, so erhält man nach dem Erkalten eine dunkelrote, kristallinische Masse, welche teilweise fest, teilweise ölig ist.

[1] Ber. XXXIV, 2457 (1901).

Man zerreibt diese Masse in einem Mörser zu einem feinen Brei und befreit diesen von dem anhaftenden roten Öl durch Absaugen auf einem Büchner'schen Trichter. Auf dem Trichter bleibt ein rosa gefärbtes Produkt zurück, welches aus dem rohen p-Oxy-m-aldehydobenzylchlorid besteht. Preßt man es jetzt noch auf einem Tonteller ab, so erhält man es vollständig trocken und rein weiß.

Das abgesaugte dunkelrote Öl, welches noch mit unverändertem Salicylaldehyd vermischt ist, besteht aus dem Äther des p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohols. Befreit man das Öl von dem Salicylaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf, so bleibt in dem Kolben ein hellbraunes, dickes, klares Öl zurück. Bei der Destillation gewinnt man ca. 10 % Salicylaldehyd wieder.

Will man das zuerst erhaltene rote, kristallinische Produkt vollständig in den Äther verwandeln, so unterwirft man dieses längere Zeit der Wasserdampfdestillation. Hierbei bildet sich zuerst durch Einwirkung des Wassers auf einen Teil des p-Oxy-m-aldehydobenzylchlorids der p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohol; dieser wirkt seinerseits wieder auf noch unverändertes Chlorid ein, wobei unter Abspaltung von Salzsäure der Äther entsteht:

$$C_6H_3(OH)(CHO)CH_2 \cdot O\,H + C_6H_3(OH)(CHO)CH_2 \cdot Cl = C_6H_3(OH)(CHO)CH_2O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)(CHO) + HCl.$$

Die Vermutung, daß sich bei der Wasserdampfdestillation der Äther bildet, wurde auch schon von K. Behn[1] aufgestellt.

Leitet man in eine alkoholisch-ätherische Lösung des Äthers längere Zeit trockenes Salzsäuregas ein, so erhält man wieder das p-Oxy-m-aldehydobenzylchlorid.

Kocht man zur Darstellung des p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohols das p-Oxy-m-aldehydobenzylchlorid mit Wasser und filtriert die heiße Lösung, so bleibt auf dem Filter ein Öl zurück, welches wiederum aus dem Äther besteht, entstanden durch Wechselwirkung des Alkohols mit dem Chlorid.

Hierbei verfährt man am besten so, daß man 3 g Chlorid zunächst mit 20 ccm Wasser unter fortwährendem Schütteln so lange kocht, bis sich die Flüssigkeit milchig trübt, man filtriert schnell von dem zurückbleibenden Öle ab und behandelt dieses in derselben Weise nochmals mit 10 ccm Wasser.

Es hat sich also bei diesen Reaktionen gezeigt, daß die geringe Ausbeute an p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohol darin zu suchen ist, daß sich immer der Äther bildet.

Man kann diesen als Nebenprodukt erhaltenen Äther wieder verwerten, indem man ihn, wie oben angegeben, in das Chlorid überführt und dieses dann in den p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohol. So erhält man eine Ausbeute im ganzen von ungefähr 50 %.

Der Äther stellt ein klares, gelbliches Öl dar, unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol. Es

[1] Ber. XXXIV, 2457 (1901).

läßt sich weder bei gewöhnlichem, noch bei vermindertem Druck destillieren, noch sonst auf eine andere Weise reinigen und ist darauf auch der bei der Analyse etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt zurückzuführen.

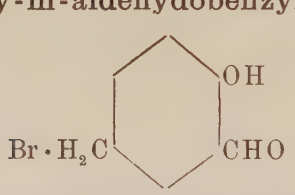
Analyse:

0,2500 g Substanz: 0,6215 g $CO_2$,
0,1152 g $H_2O$.

Für $C_{16}H_{14}O_5$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 67,11 % C, | 67,80 % C, |
| 4,93 % H. | 5,15 % H. |

**p-Oxy-m-aldehydobenzylbromid.**




In die absolut alkoholische Lösung des Oxyaldehydobenzylalkohols wurde trockenes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei nahm die Flüssigkeit eine dunkle violette Färbung an. Sie wurde auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende kristallinische Masse aus wasserfreiem Ligroin umkristallisiert. Das Oxyaldehydobenzylbromid bildet weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 101—102°, löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Eisessig; es ist identisch mit dem Brommethylsalicylaldehyd von Auwers und Huber[1].

[1] Inaug.-Diss. Greifswald 1902; Ber. XXXV, 126 (1902).

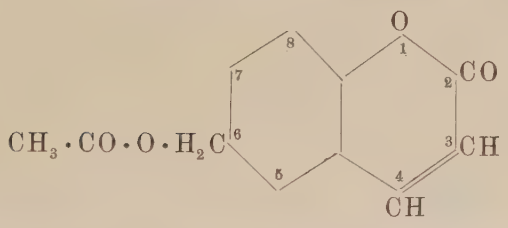
Analyse:

0,1560 g Substanz: 0,1360 g AgBr.

Für $C_8H_7O_2Br$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 37,20 % Br. | 37,10 % Br. |

## 6-Acetoxymethyl-Cumarin.




20 g Oxyaldehydobenzylalkohol, 50 ccm Essigsäureanhydrid und 15 g pulverisiertes, wasserfreies Natriumacetat werden in einem Rundkolben, welcher mit einem langen Steigrohr verbunden ist, 6 Stunden lang in einem Sandbade zum schwachen Sieden erhitzt.

Um ein gleichmäßiges Sieden zu bewirken, ist es zweckmäßig, einige Tonstückchen hinzuzufügen.

Das heiße Reaktionsgemisch gießt man in ca. 1 l heißes Wasser, rührt einige Male mit einem Glasstabe um und läßt über Nacht stehen. Das am anderen Morgen ausgeschiedene, aus einem Gemisch von Acetoxymethyl-Cumarin und Acetoxymethylacetorthocumarsäure bestehende, teils feste, teils halbfeste Produkt wird auf einer Porzellannutsche gesammelt und mit Wasser öfters nachgewaschen. Um es von Essigsäure und Wasser möglichst zu befreien, erhitzt man es einige Stunden in einer flachen Schale auf dem Wasserbade.

Die noch flüssige Masse gießt man in einen Anschütz-Destillationskolben von 50 ccm Inhalt mit angeschmolzener Vorlage, welche mit dem Manometer durch ein Glashahnrohr verbunden ist. Man evakuiert, und bei einem Vakuum von 10—15 mm erhitzt man den Kolbeninhalt vorsichtig mit einer kleinen fortwährend bewegten Flamme. Die braune Flüssigkeit fängt an zu schäumen, und sobald der Schaum in die Vorlage zu steigen droht, schließt man den Glashahn. Der Inhalt beruhigt sich, man öffnet den Glashahn allmählich und erhitzt weiter. Dieses Erhitzen nimmt ca. eine Stunde Zeit in Anspruch. Währenddessen wird die Flüssigkeit immer zähflüssiger, plötzlich schäumt die Masse heftig auf, und man ist gezwungen, das Vakuum vollständig aufzuheben, indem man den Glashahn herauszieht. Die einströmende Luft schleudert die emporgestiegene Masse zurück, man evakuiert wieder und wiederholt diese Manipulation bei erneutem Erhitzen so oft, bis der Kolbeninhalt schließlich zu einer festen Masse erstarrt ist. Das weitere Erhitzen des Destillationskolbens geschieht jetzt nicht mehr durch die direkte Flamme, sondern in einem Luftbade, welches mit einer Asbestplatte bedeckt ist. Man erhitzt das Bad, bis das Destillat langsam übergeht und hält diese Temperatur bis zum Schlusse der Destillation möglichst konstant.

Das Destillat ist eine wasserhelle, klare Flüssigkeit und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer weißen, kristallinischen Masse, welche, aus Alkohol umkristallisiert, große weiße Kristallblättchen bildet vom Schmelzpunkt 108—109 °. Das Acetoxymethyl-Cumarin

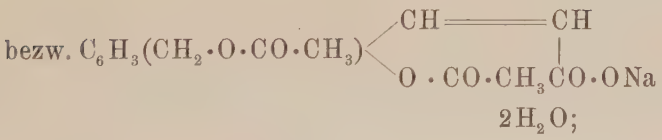
geht im Vakuum bei 10 mm zwischen 205—207° über; es besitzt einen angenehmen, lebhaft an Cumarin erinnernden Geruch, ist in Wasser schwer löslich und wird, damit längere Zeit gekocht, nicht verseift, es kristallisiert daraus in weißen Nadeln. Ebenso ist es schwer löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Alkohol, Chloroform und Essigsäure. Kocht man das Acetoxymethyl-Cumarin längere Zeit mit angesäuertem Wasser, so wird es auch hierdurch nicht verseift. Die Ausbeute entspricht ca. 50 % der Theorie.

Der Mechanismus der Reaktion, welche nach der bekannten Perkin'schen Reaktion verläuft, läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

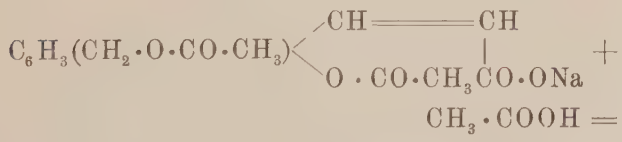
$$C_6H_3(CH_2\cdot OH)(OH)CHO + CH_3\cdot CO\cdot ONa + (CH_3\cdot CO)_2O =$$

$$C_6H_3(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)CH:CH\cdot CO\cdot ONa + 2H_2O$$

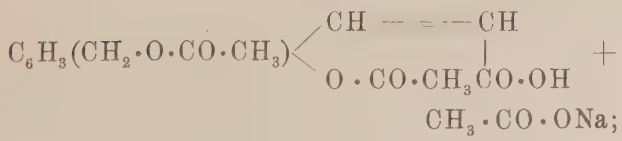
bezw.



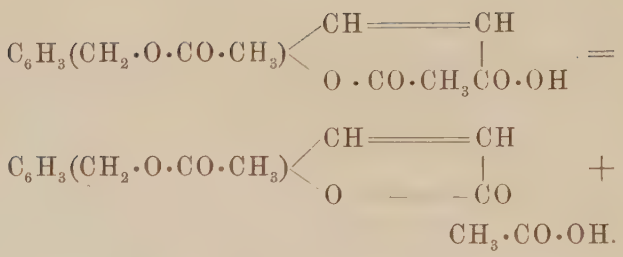
$$+ 2H_2O;$$



$$+ CH_3\cdot COOH =$$



$$+ CH_3\cdot CO\cdot ONa;$$



Beim Erhitzen eines Gemisches von Oxyaldehydobenzylalkohol mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird zuerst die Carbinolgruppe des Alkohols acetyliert, als Endprodukt resultiert schließlich das Natriumsalz der Acetoxymethyl-acetorthocumarsäure neben geringen Mengen schon fertig gebildeten Acetoxymethyl-Cumarins.

Trägt man das heiße Gemisch in heißes Wasser ein, so entsteht aus dem Natriumsalz durch Einwirkung der Essigsäure die freie Acetoxymethyl-acetorthocumarsäure. Diese, der Destillation im Vakuum unterworfen, spaltet sich in das Acetoxymethyl-Cumarin und Essigsäure.

Die Spaltung tritt in dem Moment bei der Destillation ein, wo das plötzliche Schäumen der Flüssigkeit beginnt.

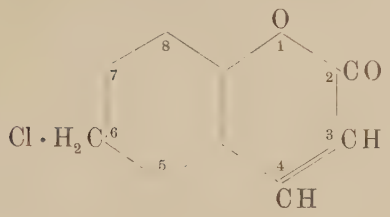
Analyse:

0,1535 g Substanz: 0,3735 g $CO_2$,
0,068 g $H_2O$.

Für $C_{12}H_{10}O_4$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 66,03 % C | 66,36 % C |
| 4,62 % H. | 4,95 % H. |

## 6-Chlormethyl-Cumarin.




5 g zerriebenes Acetoxymethylcumarin werden mit 80 ccm reiner konz. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,190 in einem langhalsigen Rundkolben unter starkem Schütteln über der Bunsen-Flamme zum Sieden erhitzt.

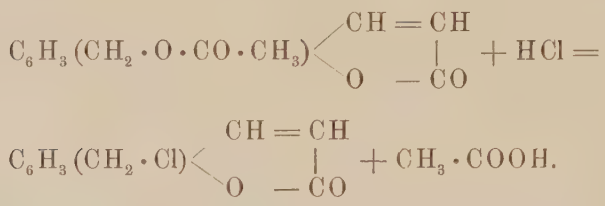
Zunächst löst sich das Acetoxymethylcumarin vollständig. Allmählich wird dann die anfangs klare Flüssigkeit etwas trübe und plötzlich findet eine reichliche Abscheidung von kleinen weißen, filzigen Kristallnadeln statt, so daß der ganze Kolbeninhalt aus einem weißen Kristallbrei besteht, die Verseifung ist vollendet.

Nach dem vollständigen Erkalten verdünnt man mit Wasser und sammelt die Masse auf einem Büchner'schen Trichter, man wäscht noch einige Male mit kaltem Wasser nach und trocknet die kristallinische Masse im Vakuum-Exsikkator.

Ausbeute gleich 94 % der Theorie.

Aus einer Mischung von wasserfreiem Benzol und Ligroin (2 + 1) umkristallisiert, erhält man weiße Kristallnadeln, welche bei 140—141 ° schmelzen. Sie besitzen einen schwach aromatischen Geruch und verursachen auf der Haut bezw. auf den Schleimhäuten ein unangenehmes Brennen.

Die chemische Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



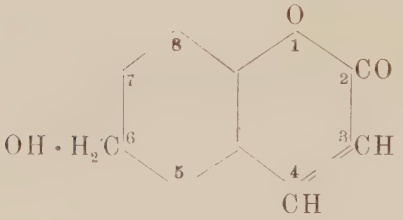
Analyse:

0,3400 g Substanz: 0,246 g AgCl.

Für $C_{10}H_7O_2Cl$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 18,22 % Cl. | 17,89 % Cl. |

## 6-Oxymethyl-Cumarin.

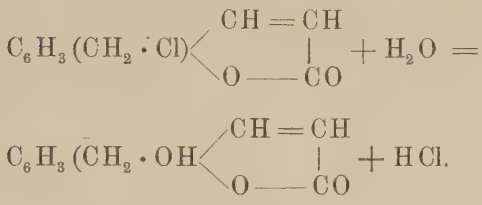


3 g Chlormethylcumarin werden mit ca. 200 ccm Wasser am Rückflußkühler 1½ bis 2 Stunden gekocht. Die heiße Lösung wird filtriert und beim Erkalten kristallisiert das Oxymethylcumarin in feinen weißen Nädelchen aus. Dieselben werden noch so oft aus Wasser umkristallisiert, bis sie den konstanten Schmelzpunkt von 150° zeigen.

Aus viel Wasser erhält man den Alkohol in schönen großen, weißen Nadeln.

Die Ausbeute beträgt 85 % der Theorie.

Chemischer Vorgang:



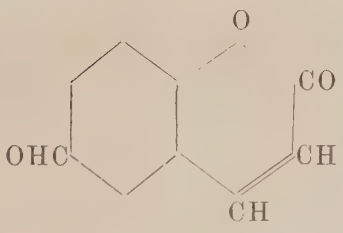
Analyse:

0,2170 g Substanz: 0,5434 g $CO_2$,
0,0820 g $H_2O$.

Für $C_{10}H_8O_3$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 68,15 % C | 68,29 % C |
| 4,58 % H | 4,23 % H. |

## Cumarin-p-aldehyd.



1,5 g Oxymethylcumarin wurden durch Erwärmen in 30 ccm Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten wurden 0,75 g Chromsäureanhydrid in kleinen Portionen

allmählich unter Umschütteln hinzugefügt. Hierbei erwärmte sich das Reaktionsgemisch intensiv und nach ungefähr einer Stunde wurde die dunkelgrün gefärbte Lösung unter Umrühren in ca. 700 ccm Eiswasser gegossen, wobei sich weiße, kristallinische Flocken abschieden. Diese wurden auf einem Filter gesammelt und aus verdünntem Alkohol (1 + 1) umkristallisiert.

Der so erhaltene Cumarinaldehyd bildet kleine weiße Nadeln von schwach aromatischem Geruch, Schmelzpunkt 187°. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gibt er nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge einen schwarzen Silberspiegel.

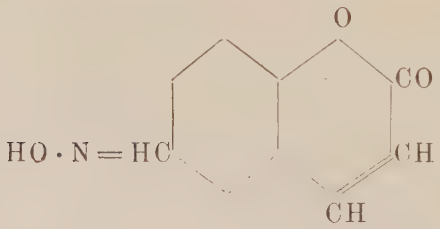
Analyse:

0,2150 g Substanz: 0,540 g $CO_2$,
0,0680 g $H_2O$.

Für $C_{10}H_6O_3$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 68,94% C | 68,50% C |
| 3,48% H. | 3,53% H. |

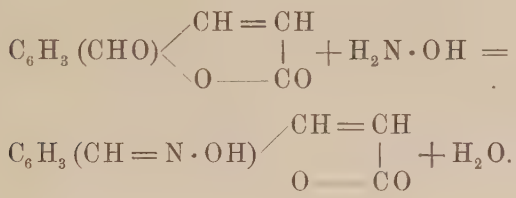
**Oxim des Cumarin-p-aldehyds.**



Cumarinaldehyd (1 Mol.) wird in Alkohol gelöst, hierzu eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumkarbonat ($^1/_2$ Mol.) in wenig Wasser hinzugefügt. Das Ganze wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und das nach dem Erkalten erhaltene Oxim aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Weißes, mikrokristallinisches Pulver, welches bei 223° schmilzt.

Die Reaktion verläuft nach der Formel:



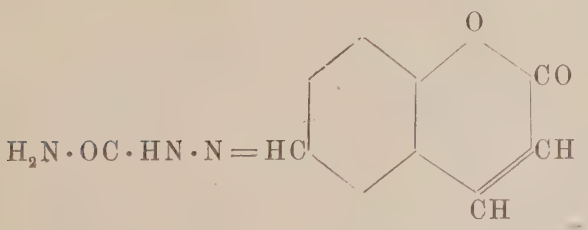
Analyse:

0,2510 g Substanz gaben bei 19° C und 765 mm Barom. = 16 ccm N.

Für $C_{10}H_7O_3N$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 7,42% N. | 7,50% N. |

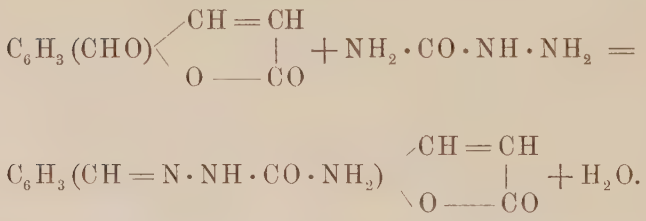
## Semicarbazon des Cumarin-p-aldehyds.



Eine Lösung von 1 g Cumarinaldehyd in 50 ccm Alkohol bringt man mit 1 g salzsaurem Semicarbazid, welches in einer konzentrierten Natriumacetatlösung gelöst ist, zusammen und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler eine Stunde lang zum Sieden.

Das beim Erkalten der Flüssigkeit ausfallende Semicarbazon wird auf einer Porzellannutsche gesammelt, mit etwas Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Es besteht aus einem mikrokristallinischen, weißen Pulver, welches bei 305° zusammensintert, bei 320° aber noch nicht geschmolzen ist.

Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



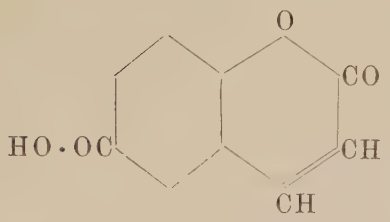
Analyse:

0,1664 g Substanz gaben bei 18° C und 761 mm Barom. = 25,6 ccm N.

Für $C_{11}H_9O_3N_3$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 17,87 % N. | 18,07 % N. |

## Cumarin-p-carbonsäure.




2 g Cumarinaldehyd werden in 40 ccm Eisessig gelöst und zu der heißen Lösung allmählich 1 g Chromsäureanhydrid hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird noch ½ Stunde am Rückflußkühler im Sieden erhalten und dann in viel kaltes Wasser gegossen. Hierbei fällt die Cumarincarbonsäure in weißen Flocken aus, welche gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden.

Weiche, weiße Kristallnädelchen vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 267—268°.

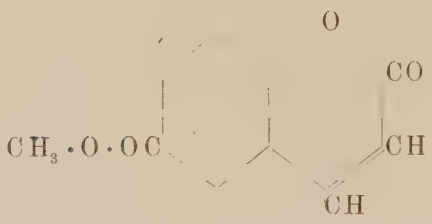
Analyse:

0,1216 g Substanz: 0,2810 g $CO_2$,
0,0390 g $H_2O$.

Für $C_{10}H_6O_4$

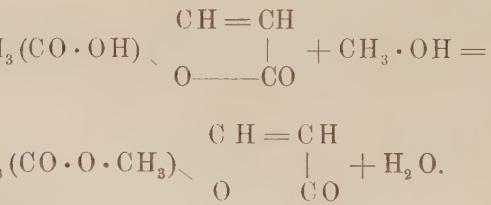
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 63,14 % C, | 63,03 % C, |
| 3,18 % H. | 3,58 % H. |

## Cumarin-p-carbonsäuremethylester.



Cumarincarbonsäure wird in Methylalkohol aufgelöst und diese Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Auf dem Wasserbade von Alkohol und Salzsäure befreit, hinterbleibt eine voluminöse, kristallinische Masse, welche aus Ligroin unter Zusatz von etwas Benzol umkristallisiert wird.

Der Cumarincarbonsäuremethylester bildet feine, weiche, weiße Nadeln, welche bei 174° schmelzen.



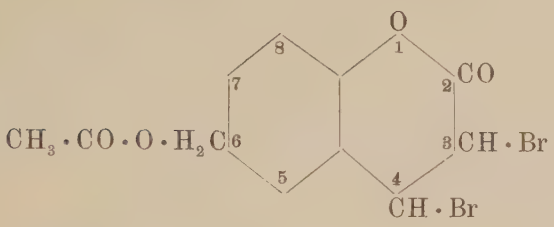
Analyse:

0,1092 g Substanz: 0,2592 g $CO_2$,
0,0420 g $H_2O$.

Für $C_{11}H_8O_4$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 64,68 % C, | 64,73 % C, |
| 3,95 % H. | 4,30 % H. |

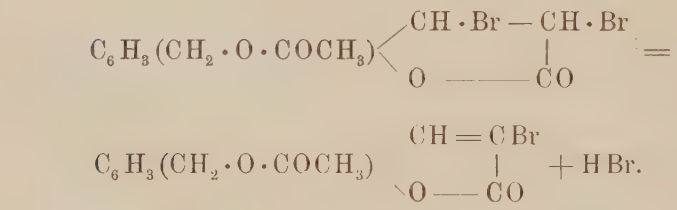
## Bromierung des Acetoxymethyl-Cumarins, 6-Acetoxymethyl-Cumarindibromid.




12 g fein zerriebenes Acetoxymethyl-Cumarin werden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und hierzu 9 g Brom, welches mit 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff verdünnt ist, hinzugefügt. Man läßt die dunkelbraunrote Mischung unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe zwei bis drei Tage im direkten Tageslicht (am Fenster) stehen. Nach einigen Stunden beginnt eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung, und der Ester geht allmählich in ein dickes Öl über. Wenn die Flüssigkeit nur noch hellgelb gefärbt ist, so ist die Reaktion vollendet. Der Tetrachlorkohlenstoff wird abdestilliert und das zurückbleibende dicke, nunmehr braunrote Öl noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt, um es von den letzten Spuren Bromwasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff vollständig zu befreien.

In der Kälte fängt das Öl nach einiger Zeit an zu einer weißen, kristallinischen Masse zu erstarren. Extrahiert man diese am Rückflußkühler mit Ligroin, so scheiden sich aus dem Filtrate weiße Kristallnadeln ab, welche aber keinen konstanten Schmelzpunkt zeigen und bei der Analyse einen zu geringen Bromgehalt geben.

Erklärt wird ja auch diese Tatsache durch die fortwährende Bromwasserstoffentwicklung; wir haben also in der weißen, kristallinischen Masse ein Gemisch von Acetoxymethylcumarindibromid und Acetoxymethyl-$\alpha$-Bromcumarin. Das Acetoxymethyl-$\alpha$-Bromcumarin ist aus dem zunächst entstandenen Acetoxymethylcumarindibromid durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff hervorgegangen.



## Einwirkung alkoholischer Kalihydratlösung auf Acetoxymethylcumarindibromid bezw. Acetoxymethyl-$\alpha$-Bromcumarin.

Das bei der vorigen Reaktion erhaltene dicke Öl wird durch Erwärmen verflüssigt und langsam in 180 g warme, alkoholische Kalihydratlösung (10 %) gegossen. Hierbei findet unter heftiger Einwirkung eine reichliche Bromkaliumabscheidung statt. Das Gemisch wird noch eine halbe Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach Wasserzusatz bis zur klaren Lösung wird der Alkohol in einer Porzellanschale durch Erhitzen verjagt. Die zurückbleibende braunrote Lösung läßt man erkalten und versetzt sie mit verdünnter Salzsäure in reichlichem Überschuß.

Am anderen Tage sammelt man den gelblichweißen Niederschlag, welcher teilweise fest, teilweise etwas ölig ist, auf der Nutsche, wäscht ihn mit Wasser nach und kocht ihn sechsmal mit je 200 ccm Wasser aus.

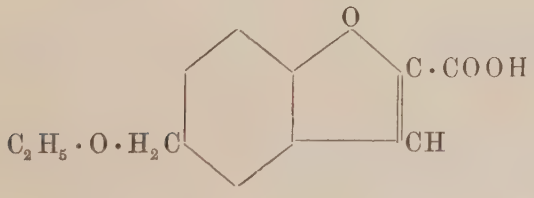
Das aus den beiden ersten Filtraten erhaltene Produkt hat ein durchweg amorphes Aussehen, vermischt mit nur sehr wenigen Kristallen und schmilzt bei ca. 258°.

Das aus den übrigen Filtraten erhaltene Produkt sieht dagegen durchweg kristallinisch aus und schmilzt bei ca. 160°. Der kristallinische Anteil ist also in Wasser schwerer löslich, man kann ihn deshalb von dem amorphen Teil durch öfteres Umkristallisieren einigermaßen trennen. Um ihn vollständig rein zu erhalten, kristallisiert man ihn zum Schluß noch einmal aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin (gleiche Teile) worin der amorphe Teil schwerer löslich ist, um und erhält ihn so in weißen, biegsamen Nadeln, welche bei 163—164° schmelzen.

Aus den bei der Analyse gefundenen Daten ging hervor, daß dieses kristallinische Produkt die

**Äthoxymethyl-Cumarilsäure**

war:



Analyse:

I. 0,1608 g Substanz: 0,3862 g $CO_2$,
0,0802 g $H_2O$.

II. 0,1102 g Substanz: 0,2648 g $CO_2$,
0,0572 g $H_2O$.

III. 0,1338 g Substanz: 0,3200 g $CO_2$,
0,0668 g $H_2O$.

Für $C_{12}H_{12}O_4$

| Berechnet: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| 65,41 % C, | 65,50 %; | 65,53 %; | 65,23 % C; |
| 5,50 % H. | 5,57 %; | 5,80 %; | 5,58 % H. |

Chemischer Vorgang:

Löst man Kalihydrat in starkem Alkohol, so bildet sich immer teilweise Kaliumäthylat. Dieses Kaliumäthylat wirkt auf das bromierte Acetoxymethylcumarin in der Weise ein, daß sich die Äthoxymethyl-Gruppe und Kaliumacetat bilden:

$$\begin{matrix} -CH_2\cdot O\cdot & CO\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot & OK \end{matrix}$$

Cumarindibromid gibt mit kalter alkoholischer Kalilauge $\alpha$-Bromcumarin, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Cumarilsäure.

$$C_6H_3(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\begin{matrix} CH=CBr \\ | \\ O\quad -CO \end{matrix} + KOH =$$

$$C_6H_3(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\begin{matrix} CH \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix}C\cdot COOH + KBr.$$

Das bei ca. 258 ° schmelzende, amorph aussehende Produkt ist wahrscheinlich das alkoholische Anhydrid der Oxymethyl-Cumarilsäure, doch wurden hierüber weiter keine Untersuchungen angestellt.

Bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge bildet sich bald mehr von dem amorphen, bald mehr von dem kristallinischen Teil.

## Ca-Salz der Äthoxymethyl-Cumarilsäure.

$C_{24}H_{22}O_8Ca$.

Man kocht die Äthoxymethyl-Cumarilsäure mit Wasser und Calciumkarbonat im Überschuß eine Viertelstunde am Rückflußkühler, filtriert heiß und dampft die Lösung bis zur Bildung einer Salzhaut ein. Beim Erkalten kristallisiert das Ca-Salz in weißen Blättchen aus, welche an der Saugpumpe abfiltriert und getrocknet werden.

Das Ca-Salz zersetzt sich bei 270 °, es ist, im Gegensatz zu der Säure, in Wasser sehr leicht löslich.

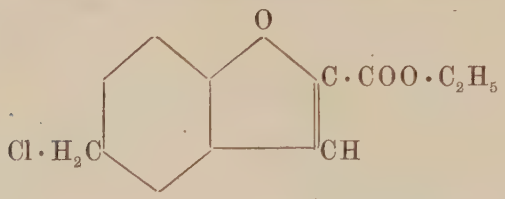
Analyse:

0,1780 gr Substanz: 0,050 g $CaSO_4$.

Für $C_{24}H_{22}O_8Ca$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 8,38 % Ca. | 8,25 % Ca. |

## p-Chlormethyl-cumarilsäureäthylester.




In eine absolut alkoholische Lösung der Äthoxymethylcumarilsäure wird trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wird von der überschüssigen alkoholischen Salzsäure auf dem Wasserbade durch Absaugen mittels der Wasserstrahlpumpe befreit. Es hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, welches nach einigen Tagen zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wird auf einer Tonplatte abgepreßt und aus wasserfreiem Benzol umkristallisiert.

Der p-Chlormethyl-cumarilsäureäthylester bildet derbe monokline Prismen, welche bei 65—66° schmelzen. Er läßt sich, da er in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, nur schwierig umkristallisieren. Aus Ligroin fand eine ölige Abscheidung statt, während mit verdunstendem Benzol noch die besten Resultate erzielt wurden.

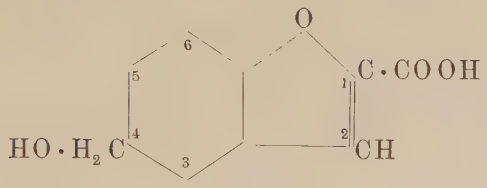
Analyse:

0,1490 g Substanz: 0,0870 g AgCl.

Für $C_{12}H_{11}O_3Cl$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 14,86 % Cl. | 14,44 % Cl. |

## 4-Oxymethyl-1-Cumarilsäure.




Das nach pag. 35 aus sämtlichen Filtraten erhaltene Produkt wird getrocknet, in 50 ccm Alkohol gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit läßt man ca. 24 Stunden stehen und saugt dann die alkoholische Salzsäure auf dem Wasserbade mit der Wasserstrahlpumpe ab. Es hinterbleibt ein braunes Öl, (identisch mit dem nach pag. 38 erhaltenen Öl), welches man mit 50 g einer 15 % wässerigen Kalilauge eine Stunde am Rückflußkühler kocht. Die hierdurch erhaltene gelbe Lösung wird heiß filtriert und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure in reichlichem Überschuß versetzt. Die Oxymethyl-Cumarilsäure fällt jetzt in weißen Flocken aus, welche man nach einigen Stunden auf einer Siebplatte sammelt und aus Wasser umkristallisiert.

Aus 12 g Acetoxymethylcumarin erhält man ca. 3 g Säure, gleich 28 % der Theorie, jedenfalls erheblich mehr, als wenn die gewonnene Äthoxymethylcumarilsäure allein auf Oxymethyl-Verbindung verarbeitet würde. Sie bildet ein weißes, mikrokristallinisches Pulver, welches bei 210° schmilzt, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure gibt mit der Oxymethylcumarilsäure eine an

Kaliumpermanganatlösung erinnernde violette Färbung, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet.

Analyse:

0,1260 g Substanz: 0,2880 g $CO_2$,
0,0501 g $H_2O$.

Für $C_{10}H_8O_4$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 62,47 % C, | 62,34 % C, |
| 4,20 % H. | 4,44 % H. |

## Ca-Salz der Oxymethyl-Cumarilsäure.

$C_{20}H_{14}O_8Ca$.

Die Oxymethylcumarilsäure wird mit Wasser und überschüssigem kohlensauren Kalk einige Minuten gekocht, filtriert und fast bis zur Trocknen eingedampft.

Das Ca-Salz besteht aus einem weißen Pulver, welches sehr leicht in Wasser löslich ist. Diese Lösung gibt mit Baryum, Blei, Silber und Quecksilbersalzen weiße Niederschläge.

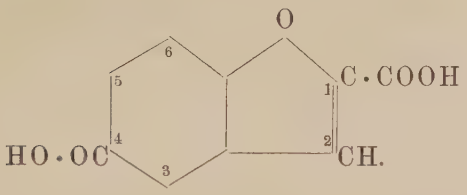
Analyse:

0,1248 g Substanz: 0,0408 g $CaSO_4$.

Für $C_{20}H_{14}O_8Ca$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 9,49 % Ca. | 9,60 % Ca. |

## Cumaron-1,4-dicarbonsäure.




1 g Oxymethylcumarilsäure wird in 30 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten fügt man 0,75 g Chromsäureanhydrid in kleinen Portionen hinzu und erhitzt die Mischung noch 10 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden. Die dunkelgrün gefärbte Lösung gießt man in 500 ccm Eiswasser und sammelt nach einigen Stunden die ausgeschiedenen weißen Flocken auf einer Siebplatte.

Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Cumarondicarbonsäure ein weißes Pulver, welches beim Erhitzen bis 310° noch nicht schmilzt.

Die Ausbeute ist eine sehr geringe.

Um die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen festzustellen, wurde die Dicarbonsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titriert, und die gefundene Menge Kalihydrat entsprach fast genau der für die Dicarbonsäure berechneten.

0,050 g Substanz verbrauchten 4,8 ccm $^1/_{10}$ N. KOH = 0,02688 g KOH, theoretisch = 0,02718 g.

Analyse:

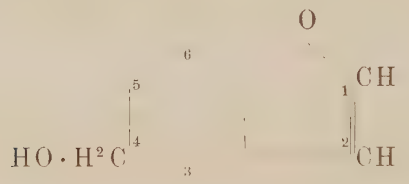
0,1093 g Substanz: 0,2325 g $CO_2$, 0,0324 g $H_2O$.

Für $C_{10}H_6O_5$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 58,23 % C, | 58,01 % C, |
| 2,94 % H. | 3,32 % H. |

Aus Mangel des nur sehr schwer zu beschaffenden Materials wurde keine Kohlensäureabspaltung ausgeführt. Aus der Analogie mit den später beschriebenen Reaktionen der Oxymethyl-Cumarilsäure darf es aber wohl als sicher angenommen werden, daß auch hier Cumaron erhalten worden wäre.

## 4-Oxymethyl-Cumaron.
## 4-Carbinol-Cumaron. (Cumaryl-p-carbinol.)




Ich schlug zur Darstellung den Weg ein, daß ich das Quecksilberoxydulsalz der Oxymethyl-Cumarilsäure im Vakuum der Destillation unterwarf. Das Carbinol-Cumaron durch direkte Destillation eines Gemisches der Säure mit Natronkalk zu erhalten, war nicht möglich.

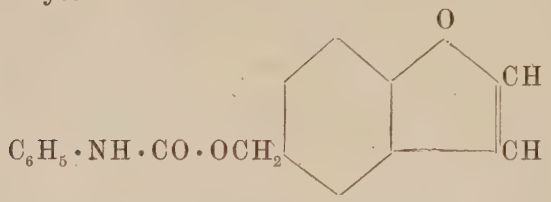
Zum Quecksilberoxydulsalz gelangt man am besten auf folgende Weise. 2,5 g Oxymethyl-Cumarilsäure werden mit 1,2 g Calciumcarbonat und 50 ccm Wasser eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht, heiß filtriert und erkalten gelassen. Zu dieser Calciumsalzlösung fügt man 4,2 g Quecksilberoxydulnitrat, in wenig salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, hinzu. Es entsteht sofort ein dicker, weißer Niederschlag, welchen man nach einigen Stunden auf einem Büchner'schen Trichter sammelt und dann auf einen Tonteller streicht.

Um das Quecksilbersalz vollständig trocken zu erhalten, läßt man es noch 24 Stunden im Vakuum-Exsikkator über Kalihydrat stehen. Die Destillation wird in einem kleinen Kolben vorgenommen, wobei man einen gleichen Kolben als Vorlage benutzt. Am zweckmäßigsten ist es, bei 10—15 mm Druck und in einem Luftbade zu destillieren, da jede Überhitzung sorgfältig zu vermeiden ist.

Bei der ziemlich langsam von statten gehenden Destillation sammelt sich auch alles Quecksilber in der Vorlage an. Man nimmt das Destillat mit Äther auf, trocknet die Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und verdunstet den Äther. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl von aromatischem Geruch. Es schien also dieses das gesuchte Carbinol-Cumaron zu sein. Um nun die Alkohol-Hydroxylgruppe nachzuweisen, wurde das Destillat = 0,9 gr mit 0,73 gr Phenylisocyanat im zugeschmolzenen Rohr drei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in eine Schale entleert, wobei sich der stechend unerträgliche Geruch von Phenylisocyanat sehr bemerkbar machte, ein Zeichen dafür, daß die Urethanbildung nicht quantitativ verlaufen war, also das Destillat nicht nur aus Carbinol-Cumaron bestand. Das Gemisch erstarrte nach einiger Zeit zu einer blätterig kristallinischen Masse, welche auf einer Tonplatte von dem anhaftenden Öl befreit wurde.

Die Rohausbeute betrug 0,6 g, die aus 30 ccm Ligroin umkristallisiert wurden. Hieraus erhielt ich 0,5 g weiße, silberglänzende Blättchen, welche konstant

bei 90° schmolzen. Daß diese das erwartete Phenylurethan des Carbinol-Cumaron waren, ergab sich aus der Analyse.




Analyse:

0,1016 g Substanz: 0,2674 g $CO_2$,
0,0470 g $H_2O$.

0,0910 g Substanz gaben bei 17° C. und 755 mm Barom. = 4,4 ccm N.

Für $C_{16}H_{13}NO_3$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 71,86 % C, | 71,78 % C, |
| 4,91 % H, | 5,17 % H, |
| 5,25 % N. | 5,65 % N. |

Im Ligroin blieb ein pulveriger Körper zurück, welcher sich durch seinen Schmelzpunkt von 235° als Diphenylharnstoff erwies, entstanden durch Einwirkung von Wasser auf Phenylisocyanat.

Da die Urethane durch einfache Addition sich bilden, so sind die Ausbeuten stets quantitative. Aus der Gewichtsmenge von 0,6 g erhaltenem Phenylurethan geht hervor, daß das Destillat aus dem Quecksilbersalz nur ungefähr zum dritten Teil aus reinem p-Carbinol-Cumaron besteht. Es wurde deswegen eine neue Menge des Destillates einer fraktionierten Destillation

im Luftbade bei 15 mm Druck unterworfen. Wegen der geringen Menge konnten nur zwei Fraktionen aufgefangen werden. Die erste ging über zwischen 133—149 °, die zweite zwischen 149—158 °. Nr. I stellte ein sehr aromatisch riechendes farbloses Öl dar, analysiert zeigte es einen für Carbinol-Cumaron um 2 % zu hohen Kohlenstoff- und 0,5 % zu hohen Wasserstoffgehalt. Nr. II ebenfalls ein farbloses, lichtbrennendes, aromatisch riechendes Öl, erstarrte nach kurzer Zeit zu einer weißen, kristallinischen Masse, welche zwischen 26—27 ° schmolz.

Die Analysen-Zahlen ergaben, daß hierin das Cumarylcarbinol vorlag.

Bei 12 mm Druck siedet es ungefähr bei 147 bis 150 °. Das daraus in quantitativer Ausbeute dargestellte Phenylurethan besaß denselben Schmelzpunkt 90 °, wie das auf obigem Wege erhaltene.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt mit Carbinol-Cumaron keine Färbung, sondern es tritt sofort Verharzung bezw. Verkohlung ein. Bromwasser wird momentan entfärbt.

Die Ausbeute beträgt ca. 10 % der Theorie.

Analyse:

0,1352 g Substanz: 0,3600 g $CO_2$,
0,0652 g $H_2O$.

Für $C_9H_8O_2$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 72,93 % C, | 72,62 % C, |
| 5,45 % H. | 5,39 % H. |

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und insbesondere Herrn Professor Dr. R. Stoermer, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Maße zuteil wurden.